

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公表特許公報 (A)

(11)【公表番号】

特表平9-501965

(43)【公表日】

平成9年(1997)2月25日

Public Availability

(43)【公表日】

平成9年(1997)2月25日

Technical

(54)【発明の名称】

フェノール系錯化剤

(51)【国際特許分類第6版】

C11D 3/12

【FI】

C11D 3/12 9546-4H

【全頁数】

33

Filing

【審査請求】

未請求

【予備審査請求】

有

(21)【出願番号】

特願平7-507323

(86)(22)【出願日】

平成6年(1994)8月16日

International Filing

(86)(22)【出願日】

平成6年(1994)8月16日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Domestic Publication of PCT Application (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Translation (T)]

Japanese Publication of International Patent Application 9 - 501965

(43) [Publication Date of Translation]

1997 (1997) February 25 days

(43) [Publication Date of Translation]

1997 (1997) February 25 days

(54) [Title of Invention]

PHENOL TYPE COMPLEXING AGENT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C11D 3/12

[FI]

C11D 3/12 9546-4H

[Number of Pages in Document]

33

[Request for Examination]

Unrequested

[Provisional Request for Examination]

Possession

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 507323

(86)(22) [Application Date]

1994 (1994) August 16 days

(86)(22) [Application Date]

1994 (1994) August 16 days

(85)【翻訳文提出日】

平成8年(1996)2月26日

(86)【国際出願番号】

PCT/EP94/02720

(87)【国際公開番号】

WO95/06095

(87)【国際公開日】

平成7年(1995)3月2日

(81)【指定国】

EP (AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE) CA FI JP US

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

P4328670. 4

(32)【優先日】

1993年8月26日

(33)【優先権主張国】

ドイツ(DE)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【氏名又は名称】

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67056 ルートヴィッヒ
スハーフェン(番地なし)

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

シュナイダー, ユルゲン

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67251 フラインスハイ
ム ブルクシュトラッセ 19

(72)【発明者】

【氏名】

オフトリング, アルフレート

(85) [Date of Submission of Translation]

1996 (1996) February 26 days

(86) [International Application Number]

PCT/European Patent 94/02720

(87) [International Publication Number]

WO 95/06095

(87) [International Publication Date]

1995 (1995) March 2 days

(81) [Designated States]

EP (AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT
SE) CA FI JP US

(31) [Priority Application Number]

P4328670.4

(32) [Priority Date]

1993 August 26 days

(33) [Priority Country]

Germany (DE)

(71) [Applicant]

[Name]

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

[Address]

Federal Republic of Germany D—67056 Ludwigshafen (no
address)

(72) [Inventor]

[Name]

Schneider, Jurgan

[Address]

Federal Republic of Germany D—67251 Fray ンス Heim Bu
jpl1 comb ゆと Ra セ 19

(72) [Inventor]

[Name]

off tri ング, Alfred

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67098 バート デュル
クハイム イム レーリッヒ 49

(72)【発明者】

【氏名】

フライベルク, ペーター

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67063 ルートヴィッヒ
スハーフェン ヴィルコフシュトラッセ 18

(72)【発明者】

【氏名】

シューマツハー, ルードルフ

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67459 ベールーイッゲ
ルハイム レーマー シュトラッセ 7アー

(72)【発明者】

【氏名】

バウアー, リヒャルト

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67112 ムターシュタッ
ト ネルケンシュトラッセ 1

(72)【発明者】

【氏名】

ポットホフカール, ビルギート

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—67061 ルートヴィッヒ
スハーフェン グリュナーシュトラッセ 7

(72)【発明者】

【氏名】

クート, アレクサンダー

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 D—55234 エッペルスハイ
ム アム ヘルブルン 57

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

[Address]

Federal Republic of Germany D—67098 Burt デュ jp11 ク
Heim I clamminess—jp9 つひ 49

(72) [Inventor]

[Name]

fray bell ク, Peter

[Address]

Federal Republic of Germany D—67063 Ludwigshafen V
jp11 コ Fusch To Ra セ 18

(72) [Inventor]

[Name]

shoe Machー, ルー dollar フ

[Address]

Federal Republic of Germany D—67459 veil— イツ gel
Heim Romer strasse 7 A

(72) [Inventor]

[Name]

Bow A.jp9 ヒヤ jp11 jp7

[Address]

Federal Republic of Germany D—67112 ム tar Xu タッ jp7
flannel ケン strasse 1

(72) [Inventor]

[Name]

pot l#hohu-x ギー jp7 curl,building

[Address]

Federal Republic of Germany D—67061 Ludwigshafen glue
ナー strasse 7

(72) [Inventor]

[Name]

Kuu jp7, Alexander

[Address]

To Federal Republic of Germany D—55234 エッ per ス
Heim Am jp11 Bu jp11 ン 57

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

矢野 敏雄 (外3名)

Yano Toshio (3 others)

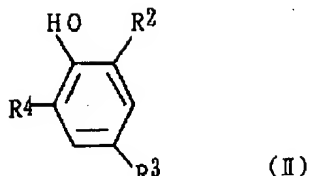
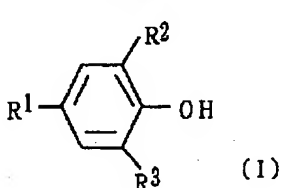
Abstract

(57)【要約】

(57) [Abstract]

フェノール誘導体(I)又は(II):

phenol derivative (I) or (II):



[式中、 R^1 は、1 個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい C_6-C_{20} -アルキル又は -アルケニル、又は式 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ 又は $-SO_2-NR^6-R^5$ の基を表わし、この際、 R^5 は、1 個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい C_6-C_{20} -アルキル又は -アルケニルを表わし、かつ R^6 は、 C_1-C_4 -アルキルを表わし、 R^2 及び R^3 は、水素又は式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わし、この際、 M は、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わし、この際、基 R^2 又は R^3 の少なくとも一方は、式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わすべきであり、かつ R^4 は、式 $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 又は $-CO-NR^6-R^5$ を表わす]の、

[In Formula, as for R^1 , with oxygen atom of 1 or non-adjacent of several shielding C_6-C_{20} -alkyl or -al where it is possible to be done ケニル or formula: $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ or $-SO_2-NR^6-R^5$ to display basis, in this case, R^5 1 or the C_6-C_{20} -alkyl which shielding is possible to be done or -al to display the ケニル with oxygen atom of non-adjacent of several, at same time R^6 to display C_1-C_4 -alkyl, as for R^2 and R^3 , the hydrogen or formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ basis is displayed, in this case, M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted, in this case, as for the at least one of Group R^2 or R^3 , formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ it should display basis being, at same time as for R^4 , formula $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ or displays $-CO-NR^6-R^5$],

アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤としての、(a)粉末状の織物洗剤組成物、(b)金属、プラスチック、ラッカー又はガラス製の硬質表面のための技術的清浄剤組成物、(c)飲料-及び食料工業のためのアルカリ性清浄剤組成物、(d)食器清浄剤組成物、(e)紙-及び繊維素工業における漂白浴、(f)写真用漂白-及び漂白定着浴、(g)織物工業における予備処理-、漂白-及び染浴、(h)電気浴及び(i)植物肥料での使用。

As complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion, With woven article detergent composition、(b) metal、plastic、lacquer of (a) powder or technically detergent composition、(c) beverage- for the hard surface of glass and alkaline detergent composition、(d) cookware detergent composition、(e) paper- for food industry and bleaching bath、(f) photograph bleaching- and in bleaching and fixing bath、(g) woven article industry pretreatment-、bleaching- and dye solution、(h) electricity bath and (i) plant fertilizer in cellulose industry use.

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

1.	般式I	又は II:
1.	General Formula I	Or II:

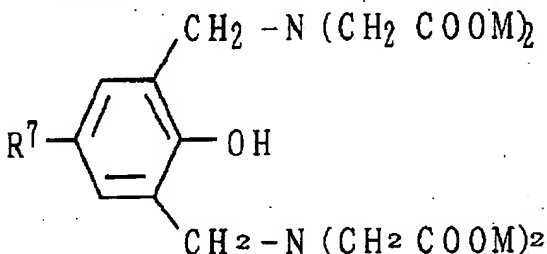
[式中、 R^1 は、1 個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい C_6-C_{20} -アルキル又は -アルケニル、又は式 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、

phenol derivative of [In Formula, as for R^1 , with oxygen atom of 1 or non-adjacent of several shielding C_6-C_{20} -alkyl or -al where it is possible to be done ケニル or formula: $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、

-CO-NH-R⁵、-CO-NR⁶-R⁵、-NH-SO₂-R⁵、-NR⁶-SO₂-R⁵、-SO₂-NH-R⁵又は-SO₂-NR⁶-R⁵の基を表わし、この際、R⁵は、1個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよいC₆-C₂₀-アルキル又は-アルケニルを表わし、かつR⁶は、C₁-C₄-アルキルを表わし、R²及びR³は、水素又は式:-CH₂-N(CH₂COOM)₂の基を表わし、この際、Mは、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わし、この際、基R²又はR³の少なくとも一方は、式:-CH₂-N(CH₂COOM)₂の基を表わすべきであり、かつR⁴は、式-CO-O-R⁵、-CO-NH-R⁵又はCO-NR⁶-R⁵の基を表わす]のフェノール誘導体を、

アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤として使用するにあたり、これを、(a)粉末状の織物洗剤組成物、(b)金属、プラスチック、ラッカー又はガラス製の硬質表面のための技術的清浄剤組成物、(c)飲料-及び食料工業のためのアルカリ性清浄剤組成物、(d)食器清浄剤組成物、(e)紙-及び繊維素工業における漂白浴、(f)写真用漂白-及び漂白定着浴、(g)織物工業における予備処理-、漂白-及び染浴、(h)電気浴及び(i)植物肥料中で使用することを特徴とする、フェノール系錯化剤の使用。

2. 一般式 Ia:



[式中、R⁷は、C₈-C₁₈-アルキルを表わし、かつMは、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わす]のフェノール誘導体の、請求項1に記載の使用。

Specification

【発明の詳細な説明】

フェノール系錯化剤 本発明は、一般式 I 又は II

-CO-NH-R⁵、-CO-NR⁶-R⁵、-NH-SO₂-R⁵、-NR⁶-SO₂-R⁵、-SO₂-NH-R⁵ or -SO₂-NR⁶-R⁵ to display basis, in this case, R⁵ 1 or the C₆-C₂₀-alkyl which shielding is possible to be done or -al to display the ケニル with oxygen atom of non-adjacent of several, at same time R⁶ to display C₁-C₄-alkyl, as for R² and R³, the hydrogen or formula: -CH₂-N(CH₂COOM) ₂ basis is displayed, in this case, M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted, in this case, as for the at least one of Group R² or R³, formula:-CH₂-N(CH₂COOM) ₂ it should display basis being, at same time as for R⁴, formula -CO-O-R⁵、-CO-NH-R⁵ or displays basis of CO-NR⁶-R⁵],

When you use, as complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion this, woven article detergent composition、(b) metal、plastic、lacquer of (a) powder or technically detergent composition、(c) beverage- for hard surface of glass and alkaline detergent composition、(d) cookware detergent composition、(e) paper- for food industry and the bleaching bath、(f) photograph bleaching- and in bleaching and fixing bath、(g) woven article industry pretreatment-、bleaching- and dye solution、(h) electricity bath and (i) plant fertilizer in cellulose industry you use it makes feature in, use of phenol type complexing agent.

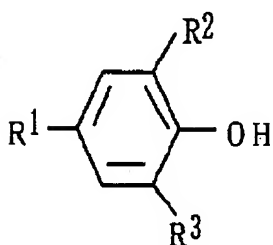
2. General Formula Ia:

(I a)

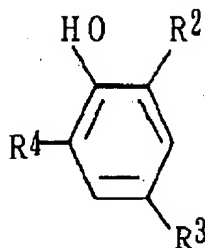
Use which is stated, in Claim 1 of phenol derivative of [In Formula, R⁷ displays C₈-C₁₈-alkyl, at same time M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted].

[Description of the Invention]

As for phenol type complexing agent this invention, General Formula I or II



(I)



(II)

[式中、 R^1 は、1 個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい C_6-C_{20} -アルキル又は -アルケニル、又は式 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ 又は $-SO_2-NR^6-R^5$ の基を表わし、この際、 R^5 は、1 個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい C_6-C_{20} -アルキル又は -アルケニルを表わし、かつ R^6 は、 C_1-C_4 -アルキルを表わし、 R^2 及び R^3 は、水素又は式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わし、この際、 M は、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わし、この際、基 R^2 又は R^3 の少なくとも一方は、式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わすべきであり、かつ R^4 は、式 $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 又は $-CO-NR^6-R^5$ を表わす]の、アルカリ土類-及び重金属イオンのためのフェノール系錯化剤の、若干の特別な技術的用途範囲での使用に関する。

構造 I 又は II のフェノール系錯化剤は、原則的には公知である。

すなわち、特開昭(JP-OS)59-157062 号明細書(1)に、式 I に類似の化合物が開示されていて、ここでは、 R^1 の代りに、 C_6-C_{15} -アルキル、フェニル、 C_7-C_{40} -アルカンアミド、 C_6-C_{20} -スルホンアミド、 C_7-C_{17} -アルコキシカルボニル、 C_7-C_{17} -カルバモイル、 C_6-C_{19} -スルファモイル、 C_6-C_{10} -スルホニル又は複素環基を表わす。

この化合物は、その金属錯化作用に関して、改善された特性を有する。

欧州特許(EP-A)第 426876 号明細書(2)からは、陰イオン界面活性剤として、式 I 又は II による化合物を含有する織物洗浄用の液体洗剤組成物が公知である。

部分的に強く相互に異なるその要求-及び問題範囲を有する、極めて様々の技術的分野での、アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤として、通例、今なお、昔から知られた、かつ実証された系、例えば、ポリホスフェート、ニトリロ酢酸又はエチレンジアミンテトラ酢酸が使

It regards, alkaline earth- of [In Formula, as for R^1 , with oxygen atom of 1 or non- adjacent of several shielding C_6-C_{20} -alkyl or -al where it is possible to bedone ケニル or formula: $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ or $-SO_2-NR^6-R^5$ to display basis, in this case, R^5 1 or the C_6-C_{20} -alkyl which shielding is possible to be done or -al to display the ケニル with oxygen atom of non- adjacent of several, at same time R^6 to display C_1-C_4 -alkyl, as for R^2 and R^3 , the hydrogen or formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ basis is displayed, in this case, M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted, in this case, as for the at least one of Group R^2 or R^3 , formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ it should display basis being, at same time as for R^4 , formula $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ or displays $-CO-NR^6-R^5$] and, use in somewhat special technically application range of phenol type complexing agent for heavy metal ion.

phenol type complexing agent of structure I or II is public knowledge principle.

namely, Japan Unexamined Patent Publication Showa (JP-OS) in 59 - 157062 specification (1), similar compound being disclosed in Formula I, here, in place of R^1 , C_6-C_{15} -alkyl、phenyl、 C_7-C_{40} -al can amide、 C_6-C_{20} -sulfonamide、 C_7-C_{17} -al コキシ carbonyl、 C_7-C_{17} -carbamoyl、 C_6-C_{19} -sulfamoyl、 C_6-C_{10} -sulfonyl or heterocyclic group is displayed.

This compound has characteristic which is improved in regard to metal complexing action.

European Patent (European Patent-A), liquid detergent composition of woven article washing which contains compound with the Formula I or II as anionic surfactant, is public knowledge from 4 th 26876 specification (2).

Request which partially strongly differs mutually - and it possesses problem range, furthermore with quite various technically field generally、now, as complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion, system, for example polyphosphate、nitrilotriacetic acid or ethylenediamine tetra acetic acid which were known from former times, at same

用される。

勿論、これらの錯化剤は、一定の欠点を示し、原則的な弱点は、特にそのなお改善の必要なカルシウム-及びマンガン-結合能力、特に主にセルロースから成る基質、例えば木綿又は紙への、漂白浴及び漂白系中のそのなお最適でない安定化作用、並びにその殆んど不十分な生物学的分解性もしくは消去性である。

従って、本発明の課題は、若干の特別な技術的用途範囲での、その特性において改善された、アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤を製造することであり、それというのも、公知技術水準の公知錯化剤はそこで欠点を有するからである。

従って、アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤として、冒頭に記載したフェノール誘導体 I 及び II の使用が見い出され、これは、(a)粉末状の織物洗剤組成物、(b)金属、プラスチック、ラッカー又はガラスからなる硬質表面のための技術的清浄剤組成物、(c)飲料-及び食料工業のためのアルカリ性清浄剤組成物、(d)食器清浄剤組成物、(e)紙-及び繊維素工業における漂白浴、(f)写真用漂白-及び漂白定着浴、(g)織物工業における予備処理-、漂白-及び染浴、(h)電気浴及び(i)植物肥料に使用されることを特徴とする。

式 I 及び II 中の基 R^1 もしくは R^5 は、殊に直鎖又は分枝鎖の C_6 ~ C_{20} -アルキル又は-アルケニル、特に C_8 ~ C_{18} -アルキル、例えば、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、イソ-ノニル、n-デシル、イソ-デシル、n-ウンデシル、イソ-ウンデシル、n-ドデシル、イソ-ドデシル、n-トリデシル、イソ-トリデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシル又は n-エイコシルを表わす。

例えばポリエチレングリコールエーテル構造の形で非隣接酸素原子による遮断は、分子における親水性及び疎水性のバランスの調整に役立ち得て、このような基の例は、 $n-C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_m$ ($m=2-4$) 及び $n-C_{10}H_{21}-O-CH_2-$ である。

アミド-窒素での基 R^6 としては、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、s-ブチル、t-ブチル及び特にメチルがこれに該当する。

化合物 I もしくは II の塩として、殊に分子中に 1 個又は 2 個の $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ -基が存在するかに依り、ナトリウム-、カリウム-及びアンモニ

um are proven are used.

Of course, bleaching bath to substrate, for example cotton or paper where these complexing agent show fixed deficiency, furthermore principle weak point especially that, furthermore necessary calcium- and manganese-binding ability, of improvement especially consist of cellulose mainly and in bleaching system that it is a stabilizing action, and most insufficient biological decomposability or an erasure which are not a optimum.

Therefore because, as for problem of this invention, in somewhat special technically application range it was improved, in characteristic, by fact that complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion is produced deficiency there, then notion that where you call that, public knowledge complexing agent of publicly known technology level has.

Therefore, as complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion, use of the phenol derivative I and II which is stated in beginning to start to be to see, as for this, For technically detergent composition, (c) beverage- for hard surface which consists of woven article detergent composition, (b) metal, plastic, lacquer or glass of (a) powder and alkaline detergent composition, (d) cookware detergent composition (e) paper- for food industry and bleaching bath, (f) photograph bleaching- and in bleaching and fixing bath, (g) woven article industry pretreatment-, bleaching- and dye solution, (h) electricity bath and (i) plant fertilizer in cellulose industry it is used it makes feature.

Group R^1 or R^5 in Formula I and II, C_6 ~ C_{20} -alkyl of the in particular straight or branched or -al display ケニル, especially C_8 ~ C_{18} -alkyl, for example n- hexyl, n- heptyl, n- octyl, 2- ethylhexyl, n- nonyl, iso- nonyl, n- decyl, iso- decyl, n- undecyl, iso- undecyl, n- dodecyl, iso- dodecyl, n- tridecyl, iso- tridecyl, n- tetradecyl, n- hexadecyl, n- octadecyl or n- eicosyl.

With non- adjacent oxygen atom in form of for example polyethylene glycol ether structure as for the shielding, being possible to be useful to adjustment of hydrophilicity and hydrophobic balance in molecule, example of this kind of basis is the $n-C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_{_m}$ ($m=2-4$) and $n-C_{10}H_{21}-O-CH_2-$.

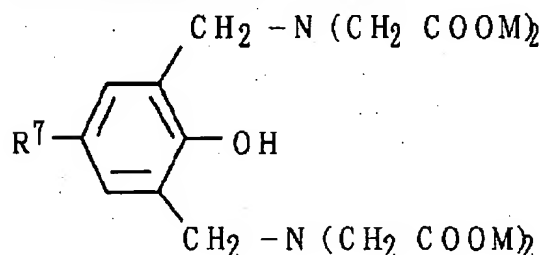
With amide- nitrogen ethyl, n- propyl, iso- propyl, n- butyl, iso- butyl, s- butyl, t- butyl and especially methyl correspond to this as Group R^6 .

As salt of compound I or II, sodium-, potassium- and ammonium salt, especially two - or four sodium-, two - or four potassium- and two - or four are ammonium salt, and

ウム塩、特に二-もしくは四ナトリウム-、二-もしくは四カリウム-及び二-もしくは四アンモニウム塩、並びに三級窒素原子との有機アミン塩が好適である。

有機アミン塩の基礎である塩基として、特に三級アミン、例えばアルキル中に1-4個のC-原子を有するトリアルキルアミン、例えばトリメチル-及びトリエチルアミン及びアルカノール基中に2又は3個のC-原子を有するトリアルカノールアミン、例えばトリエタノールアミン、トリ-n-プロパノールアミン又はトリスプロパノールアミンがこれに該当する。

有利な実施態様において、一般式 Ia:



[式中、 R^7 は、 $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -アルキルを表わし、かつMは、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わす]のフェノール誘導体を使用する。

式中の R^7 が、n-ドデシル又は特にイソドデシルを表わす、フェノール誘導体 Ia が特に極めて有利である。

化合物IもしくはIIは、すでに(2)で記載したように、相応するフェノール及びホルムアルデヒド及びイミノ酢酸各々1又は2モルから、一段階でのマンニッヒ(Mannich)反応によって、最良に製造できる。

記載の化合物I及びII及びその塩は、優れた方法で、アルカリ土類-及び重金属イオン、特にカルシウム-、マグネシウム-、鉄-、ニッケル-、亜鉛-、銅-及びマンガンイオンを錯化させることに好適である。

これらの能力に基づいて、これらは、多数の技術的使用可能性を有する。

生物学的に分解可能な又は消去可能な化合物であるので、廃水が澄明にされねばならないところ及びまた燐含有の化合物、例えばホスフェートが避けられるべきところではどこでも、これは多量で使用され得る。

化合物I及びII及びその塩は、使用(a)に依り、粉末状の織物洗剤組成物中で、骨格物質又は

organic amine salt of tertiary nitrogen atom ideal according to whether $\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOM})_2$ basis of 1 or 2 exists in particular molecule.

trialkanol amine、for example triethanolamine、tri-n-propanol amine or triisopropanolamine where 2 or 3 has C-atom corresponds to this in trialkyl amine、for example trimethyl- and triethylamine and alkanol group which possess C-atom 1 - 4 in especially tertiary amine、for example alkyl as base which is a fundamentals of organic amine salt.

In beneficial embodiment, General Formula Ia:

(I a)

phenol derivative of [In Formula, R^7 displays $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -alkyl, at same time M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted] is used.

R^7 in Formula, n- dodecyl or displays especially iso-dodecyl, phenol derivative Ia especially quite is profitable.

As already stated with (2), from each 1 or 2 mole of phenol and the formaldehyde and imino diacetic acid which fit, with Mannich (Mannich) reaction with one step, it can produce compound I or II, in optimum.

compound I and II and its salt which is stated, with method which is superior, alkaline earth- and heavy metal ion, ideal especially is calcium-、magnesium-、iron-、nickel-、zinc-、copper- and complexing the manganese ion.

On basis of these capacity, these have multiple technically usefulness.

Because degradable or it is a erasable compound in biological, waste water must do to being clear discernment, place and and at place where the compound、for example phosphate of phosphorus-containing should avoid anywhere, as for this it can be used with large amount.

In woven article detergent composition of powder, can be used with quite satisfactory results as skeleton substance or

ビルダーとして、漂白剤安定剤として、又は純粋な錯化剤として、極めて良好な結果で使用され得る。

これは、そのような洗剤組成物中に、一般に、組成物の総重量に対して、0.01~20 重量%の量で、有利に 0.05~10 重量%の量で使用される。

骨格物質として有利に使用する場合には、1~10 重量%の量が有利であり、ペルボレートのための漂白剤安定剤として有利に使用する場合には、0.05~1 重量%の量が特に有利である。

これらの洗剤中で特に純粋な錯化剤として使用する場合には、0.1~2 重量%の量が有利である。

粉末状の織物洗剤組成物は、通例、その総重量に対して、界面活性剤 6~25 重量%、ビルダー及び場合により補助(Co)-ビルダー 15~50 重量%、漂白剤、例えば、過硼酸ナトリウム 5~35 重量%及び場合により漂白剤活性剤 1~15 重量%並びに助剤、例えば錯化剤、酵素、発泡調整剤、腐食防止剤、移染防止剤、灰色化防止剤、光学的増白剤、香料、色料、乳白剤又は組成助剤、例えば、硫酸ナトリウム 3~30 重量%を含有する。

更に、これはアルカリ金属珪酸塩 60 重量%まで及び洗剤ポリマー 10 重量%までを含有し得る。

化合物 I 及び II は、その特性において、錯化剤、骨格物質及び漂白剤安定剤として、公知技術水準から公知である他の同一機能剤と一緒に、同様に洗剤組成物中で使用され得て、その際、金属イオン封鎖、皮殻化防止、灰色化防止、一次洗浄効果及び漂白効果に関する一般的特性は、場合により、相乗的共同作用によって、明らかに改善され得る。

もう1つの本発明による使用(b)は、金属、プラスチック、ラッカー又はガラスからなる硬質表面のための技術的清浄剤組成物にある。

硬質表面の清浄化のために、汚れ除去の際に特に改善された特性を有する技術的清浄剤組成物が求められた。

更に、廃水負荷の減少のために、その際、通常併用される有機溶剤を全て放棄することが望ましい。

化合物 I 及び II 又はその塩を含有する技術的清浄剤組成物のための使用範囲として、殊に、次のものがこれに該当する:-アルカリ性除錆剤-

builder, as bleach stabilizer, or as pure complexing agent, compound I and II and its salt byuse (a).

This, in that kind of detergent composition, generally, at quantity of 0.01 - 20 weight%, is used profitably at quantity of 0.05 - 10 weight% vis-a-vis total weight of composition.

When you use profitably as skeleton substance, quantity of 1 - 10 weight% being profitable, when you use profitably as bleach stabilizer for per borate, quantity of 0.05 - 1 weight% especially is profitable.

When you use in detergent of these, as especially pure complexing agent the quantity of 0.1 - 2 wt% is profitable.

woven article detergent composition of powder, from boundary surfactant 6~25 weight%, builder and when assistance (Co) bleach activity agent 1~15 weight% and auxiliary agent, for example complexing agent, enzyme, foaming regulator, corrosion inhibitor, dye transfer inhibiting agent, ash color conversion preventing agent, optical brightener, fragrance, color charge, contains milky white agent or composition auxiliary agent, for example sodium sulfate 3~30 weight% from -builder 15~50 weight%, bleach, for example sodium perborate 5~35 weight% and when vis-a-vis the total weight of generally, .

Furthermore, this reaches to alkali metal silicate 60 weight% and can contain to detergent polymer 10 weight%.

As for compound I and II, other same functional agent which is a public knowledge from publicly known technology level in characteristic, as complexing agent, skeleton substance and bleach stabilizer, together and in same way being possible to be used in detergent composition, at that occasion, as for the general characteristic regarding prevention of metal ion capped chain, skin shell conversion, prevention, primary washing effect and bleaching effect of ash color conversion, from when, with synergistic cooperative effect, It can be improved clearly.

With this invention of another as for use (b), there is a technically detergent composition for hard surface which consists of metal, plastic, lacquer or glass.

Because of cleaning of hard surface, it could seek technically detergent composition which possesses characteristic which especially is improved to case of the soil removal.

Furthermore, for decreasing waste water load, at that occasion, organic solvent which usually is jointly used all is abandoned is desirable.

The -al kalium characteristic derusting agent -al kalium characteristic dip degreasing medicine where in particular, following ones correspond to this as use range for technically

アルカリ性浸漬脱脂剤-全目的清浄剤-ブラシ-及び高圧洗浄用の自動洗剤-蒸気噴射清浄剤-特に鋼鉄用の電気分解脱脂剤-電気分解除錆剤-電気分解引火剤(Entzunder)-高アルカリ性清浄剤-高圧清浄剤-ビン充填-及び清浄装置の輸送ベルト用のチェーン滑剤-鋼鉄用の不活性化剤(Passivierungsmittel)-噴射脱脂剤-水性冷清浄剤。

これらの清浄剤組成物は、通例、化合物 I 又は II 又はその塩 0.1~30 重量%を含有する。

個々の使用範囲のための通常の組成物は、原則的に、当業者に公知である。

そのような組成物は、通例、錯化剤のほかに、使用目的に応じて発泡性であるか、又は発泡が少ない陰イオン性の、又は殊に非イオン性の界面活性剤 1~35 重量%、並びに、所望の場合には、他の助剤として、他の錯化剤、骨格物質、抑泡剤、乳化剤、防錆剤、還元剤、溶解助剤、分散剤及び保存剤を、そのために通常の濃度で含有する。

使用目的に応じて、更に、特別な作用を有する他の成分を添加することもできる。

記載された組成物の場合には、有機溶剤を著しく放棄することができる。

この種の技術的清浄剤組成物のための処方提案が、例えば、技術情報 "Technische Reinigungsmittel" Tl/ES1167d1991 年 1 月付、BASF Aktiengesellschaft、に認められる;そこに挙げられている公知技術水準の錯化剤は、フェノール誘導体 I 又は II もしくはその塩に代えることができる。

化合物 I 及び II 及びその塩に関する、もう 1 つの本発明による使用(c)は、飲料-及び食料工業のための、特に、飲料工業におけるビン洗浄並びに酪農における、醸造における、貯蔵-、パン焼き-、砂糖-、脂肪加工及び肉加工工業における装置清浄のための、アルカリ性清浄剤組成物にある。

飲料-及び食料工業における、容器及び装置の清浄化のために、特に、汚れ除去の際に改善された特性を有する組成物が求められる。

更に、廃水負荷の減少のために、この種の組成物中の有機溶剤を全く放棄することが望ましい。

detergent composition which contains compound I and II or its salt, - all objective detergent-brush- and electrolysis degreaser-electrolysis derusting agent-electrolysis flash agent for automatic detergent-vapor spray detergent- especially steel of high pressure washing (Entzunder) -high alkalinity detergent-high pressure detergent-bottle fullness - and the inactivation medicine for chain lubricant-steel for transport belt of cleaning device (Passivierungsmittel) -spray degreaser-aqueous cold detergent.

These detergent composition contain generally、 compound I or II or its salt 0.1~30 weight%.

conventional composition for individual use range, principle, is public knowledge in the person skilled in the art.

That kind of composition to other than generally、 complexing agent, is foamability according to use objective, or or anionic whose foaming is little, or in case of the boundary surfactant 1~35 weight%, and desired of in particular nonionic, other complexing agent、 skeleton substance、 foam suppressant、 emulsifier、 rust inhibitor、 reductant、 dissolving aid、 dispersant and the preservative, because of that are contained with conventional concentration as other auxiliary agent.

According to use objective, furthermore, it is possible also to add the other component which possesses special action.

In case of composition which is stated, organic solvent can be abandoned considerably.

for example technology information "Technische Reinigungsmittel" Tl/ES1167d1991 January to attach, it can recognize formulation proposition for the technically detergent composition of this kind, in BASF Aktiengesellschaft、; it replaces complexing agent of publicly known technology level which is listed there, to phenol derivative I or II or its salt, it is possible .

It regards compound I and II and its salt, use (c) in bottle washing and dairy farming in, especially, beverage industry for beverage- and food industry with this invention of another, in brewing, storage -, there is, a alkaline detergent composition for device cleaning in baking-、 sugar-、 fat processing and meat processing industry.

In beverage- and food industry, it can seek composition which possesses the characteristic which especially, is improved to case of soil removal because of cleaning of canister and device.

Furthermore, for decreasing waste water load, organic solvent in composition of this kind is abandoned completely is desirable.

本アルカリ性清浄剤組成物は、通例、pH 値 8~14、殊に 9~13、特に 10~12 を有する。

記載された清浄剤組成物のための有利な用途範囲は、飲料工業における、特に、通例、ビン 30000~70000 本までの時間効率を有する自動ビン洗浄機でのビン洗浄である。

汚れたビンは、例えばビール、牛乳、清涼飲料、果汁、未発酵果汁又はミネラルウォーターを含有した。

記載された清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な用途範囲は、酪農における装置洗浄である。

主に脱脂が要点であるバター処理機の洗浄の際に、これは有利な作用で使用され得る。

しかしながら、特に燐酸カルシウム、他の、主に有機酸のカルシウム塩及びカゼイン(milchstein: 乳石)から残滓又は被膜を除去すべきところ、すなわち、例えば、牛乳-平板加熱機、牛乳遠心分離の皿状挿入物又は牛乳用の貯蔵及び輸送-タンクで、化合物 I 又は II もしくはその塩を含有する清浄剤が優れた方法で好適である。

記載された清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な使用範囲は、醸造における装置洗浄である。

この際、殊に、燐酸カルシウム、ホップ樹脂及び蛋白質化合物(Bierstein: ビール石)から、残滓又は被膜を、例えば、発酵タンク、貯蔵タンク又はビール導管から、除去することができる。

記載された清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な使用範囲は、保存工業における装置洗浄である。

食料で充填され、かつ密閉された缶詰を、通例、オートクレーブ中で加熱する際、又は缶を、例えば連続噴射機中で最終洗浄する際に、ブリキ又はその被膜に影響を及ぼすことなく、内容物をあけた残りを洗い落とす清浄剤を、併用しなければならない。

更に、清浄剤は、缶上に又は装置中に水アカが析出することを防止しなければならない。

記載された清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な使用範囲は、パン焼工業における装置洗浄、特に焼き付けられた焼き脂肪-及び練り粉残滓で汚されている焼き-及び練り粉型の洗浄である。

この洗浄は、通例、アルカリ性清浄液での煮沸によって又は連続噴射装置中での洗浄によって行われる。

This alkaline detergent composition generally, pH value 8~14, in particular 9~13, especially has 10 - 12.

beneficial application range for detergent composition which is stated in beverage industry, especially, it is a bottle cleaning with automatic bottle cleaning machine which possesses time efficiency to the generally, bottle 30000~70000.

bottle which becomes dirty contained for example beer, milk, cooled beverage, juice, not yet fermentation juice or the mineral water.

As for beneficial application range of another for detergent composition which is stated, it is a device cleaning in dairy farming.

Case of washing butter processor where degreasing is main point mainly, this can be used in beneficial action.

But, place where it should remove remnants or coating mainly from calcium salt and casein (milchstein: milk stone) especially of calcium phosphate, other, organic acid, dish insert of namely, for example milk-platelet heater, milk centrifugal separation or storage and with transport for milk-tank, it is ideal with method where detergent which contains the compound I or II or its salt is superior.

As for beneficial use range of another for detergent composition which is stated, it is a device cleaning in brewing.

In this case, from in particular, oxalic acid calcium, Humulus lupulus L. resin and protein compound (Bierstein: beer stone), remnants or coating, can be removed from for example fermentation tank, storage tank or beer conduit.

As for beneficial use range of another for detergent composition which is stated, it is a device cleaning in retention industry.

It is filled with food, when heating canning which at sometime is closed airtight, in generally, autoclave, or when can, final washing in for example continuous spray machine, it washes remainder which opened the contents and tinplate or without exerting influence on coating, it must jointly use detergent which is dropped.

Furthermore, on can or water dirt precipitates detergent, must prevent in device.

As for beneficial use range of another for detergent composition which is stated, device cleaning, in baking industry burning which is done dirtily with burning fat- and kneading powder remnant which especially are baked - and it kneads and it is a cleaning of powder type.

This cleaning with boiling with generally, alkaline cleaning liquid or is done with washing in the continuous spray device.

行なわれる。

記載の清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な用途範囲は、砂糖工業における装置清浄である。

甜菜又は甘藷から蔗糖を収得する際に、カルシウム塩を含有する不純物又は残滓が生じ、その除去のために、化合物 I 又は II もしくはその塩を含有する、記載の組成物が優れた方法で好適である。

記載の清浄剤組成物のもう 1 つの有利な用途範囲は、動物性又は植物性由来の脂肪から、殊に豚脂、獣脂、食用油又は触媒的水素添加によって硬化された脂肪又は脂肪油、例えばマーガリンを製造する脂肪加工工業における装置の清浄である。

この種の製品は、食料範囲上のその重要性と共に、織物加工のための製品、塗料、皮革用手入れ剤、化粧製剤、ろうそく、石鹸、界面活性剤、滑剤、軟化剤、セメント-及びアスファルト添加剤並びにプラスチックの製造のための重要な原料である。

記載された清浄剤組成物のためのもう 1 つの有利な用途範囲は、肉加工工業における装置清浄である。

この際、特に、例えば、熱い蒸気-液体-混合物が清浄すべき装置及び道具上に射出される、いわゆる蒸気射出-清浄機中で、水アカ防止清浄剤を使用しなければならない。

記載のフェノール誘導体 I 又は II もしくはその塩を含有するアルカリ性清浄剤組成物は、広汎に、有機溶剤無しで使用され得る。

これにより、予想される環境負荷が広汎に排除される。

列挙された飲料-及び食料工業の用途範囲のために通例の水性清浄剤組成物は、(i)フェノール誘導体 I 又は II 又はそのアルカリ金属-、アンモニウム-又は置換されたアンモニウム塩 0.05~30 重量%、殊に 0.1~25 重量%、特に 0.5~15 重量%、(ii)アルカリ金属水酸化物、-炭酸塩、-珪酸塩又はそれらからなる混合物 2~50 重量%、殊に 5~40 重量%、特に 8~25 重量%及び(iii)界面活性剤 1~30 重量%、殊に 2~25 重量%、特に 3~20 重量%を含有する。

この際、成分(ii)として、殊に水酸化ナトリウム及び-カリウム、しかしそれと共に、炭酸ナトリウム及び-カリウムも好適である;前記アルカリの混合物を使用することもできる;界面活性剤(iii)と

As for beneficial application range of another for detergent composition which is stated, it is a device cleaning in sugar industry.

When taking in obtaining sucrose from sugar beet or Kansha, impurity or remnants which contains calcium salt occurs, for removal, the compound I or II or its salt are contained, it is ideal with the method where composition which is stated is superior.

As for beneficial application range of another of detergent composition which is stated, from the fat of animal or vegetable derivation, in particular pork fat, tallow, it is a cleaning of device in fat processing industry which produces fat or fat oil, for example margarine which is hardened with edible oil or catalytic hydrogenated.

product of this kind, with importance with respect to food range, care agent, cosmetic formulation, wax for product, paint, leather for woven article processing so, is the important starting material for producing soap, boundary surfactant, lubricant, softener, cement- and asphalt additive and plastic.

As for beneficial application range of another for detergent composition which is stated, it is a device cleaning in meat processing industry.

In this case, especially, for example hot vapor-liquid-mixture injection is done on the device and tool which cleaning it should do, in so-called vapor injection-cleaning machine, water dirt prevention detergent must be used.

alkaline detergent composition which contains phenol derivative I or II or its salt which are stated can be used extensively, without organic solvent.

Because of this, environmental burden which is expected is removed extensively.

aqueous detergent composition of generally (i) phenol derivative I or II or alkali metal-, ammonium- or the ammonium salt 0.05~30 weight%, in particular 0.1~25 weight%, especially 0.5 - 15 weight%, (ii) alkali metal hydroxide, -carbonate, -silicate which are substituted or contains mixture 2~50 weight%, in particular 5~40 weight%, especially 8 - 25 weight% and (iii) boundary surfactant 1~30 weight%, in particular 2~25 weight%, especially 3 - 20 weight% which consist of those because of application range of beverage- and food industry which are enumerated.

In this case, component (ii) as, but in particular sodium hydroxide and -potassium, with that, the sodium carbonate and -potassium and it is possible to use mixture of ideal is; aforementioned alkali, anionic or nonionic surface active

して、全ての通例の陰イオン又は非イオン界面活性剤又はそれらからなる混合物を使用することができるが、殊に、アルキルスルフェート、アルキルスルホネート、脂肪アルコールアルコキシレート、オキシアルコールアルコキシレート、アルキルポリグリコシド及び脂肪アミンアルコキシレートが好適である。

この組成物は、前記の全ての使用範囲の基礎組成物である。

この基礎組成物内で、個々に相互に異なる組成物は、様々の種類の食料-及び飲料汚物、これらの残滓及び被膜中の異なった量のアルカリ土類金属イオンによって、並びに清浄すべき容器及び装置の異なる敏感性の物質によって、様々の使用範囲で、明らかにすべきである。

これに関して、化合物 I 又は II 又はその塩を含有する前記のアルカリ性清浄剤組成物が、通例、敏感な装置物質でも、腐蝕を起さないことも、言及するに値する。

成分 (i)-(iii) からなる前記の基礎組成物は、更に、通例の助剤を、その際通例の濃度で、例えば、目的の細菌学的清浄度の達成のための消毒剤、湿潤剤、溶解助剤、腐蝕防止剤又は保存剤を含有し得る。

化合物 I 及び II 及びその塩に関するもう 1 つの本発明による使用 (d) は、食器清浄剤組成物、特に、家庭又は営業、例えば大調理場又はレストランにおける、食器洗浄機での機械的食器清浄のためのホスフェートを含まない清浄剤にある。

化合物 I 及び II 及びその塩に関するもう 1 つの本発明による使用 (e) は、製紙工業及び繊維素工業における、漂白浴にある。

この際、例えば亜二チオン酸ナトリウムを用いる還元漂白の際、又は例えば過酸化水素を用いる酸化漂白の際に、漂白工程の有効性、すなわち木材パルプの白色度を高めるために、錯化剤が必要である。

そのように、錯化剤は、製紙の際に使用された技術的原料及び助剤から、重金属陽イオン、主に銅及び特に鉄及びマンガンを除去するために用いられる。

agent of all generally or mixture which consists of those can be used; boundary surfactant (iii) as, but in particular, alkyl sulfate, alkyl sulfonate, fatty alcohol alkoxylate, oxo alcohol alkoxylate, alkyl poly glycoside and fatty amine alkoxylate are ideal.

This composition is fundamentals composition of aforementioned all use range.

Inside this fundamentals composition, as for composition which differs individually mutually, with food- of various kind and these remnants of the beverage contaminant, and alkaline earth metal ion of quantity where inside of coating differs, and with substance of sensitivity where canister and device which cleaning it should do differ, with various use range, it is good to make clear.

In regard to this, aforementioned alkaline detergent composition which contains compound I or II or its salt, even with generally, sensitive device substance, not causing corrosion, refers is worthy of.

component (i) - aforementioned fundamentals composition which consists of (iii), furthermore, auxiliary agent of generally, at that occasion with concentration of generally, can contain disinfectant, humectant, dissolving aid, corrosion inhibitor or preservative for achieving the bacteriological cleanliness of for example objective.

Use (d), cookware detergent composition, especially, in household or marketing, for example large cooking site or restaurant with this invention of another regarding compound I and II and its salt, there is a detergent which does not include phosphate for mechanical cookware cleaning with cookware cleaning machine.

Use (e) in papermaking industry and cellulose industry with this invention of another regarding compound I and II and its salt, there is a bleaching bath.

In this case, case of reduction bleaching which uses for example sodium dithionite, or case of oxidation bleaching which uses for example hydrogen peroxide, in order to raise the effectiveness, of bleaching step namely degree of whiteness of wood pulp, complexing agent is necessary.

That way, complexing agent, from technically starting material and auxiliary agent which are used for case of papermaking, heavy metal cation, mainly is used copper and the especially iron and in order to remove manganese.

これらの金属イオンは、明礬及び樹脂酸ナトリウムでのロジンサイジング (Ha

Ha As for these metal ion, rosin sizing with alum and resin acid sodium

rzleimung)の際に、不溶性塩の生成によって、障害的に作用する。		紙上の鉄の	
Case of rzleimung), with formation of insoluble salt, it operates disorder.		iron on paper	
沈着は、“熱斑(heiben Flecken)”になり、		そこでは、セルロースの酸化的触	
Precipitation becomes " thermal mottling (heibenF lecken) ",		Then, oxidative touching of cellulose	
媒的分解が始まる。しかも			
Croaking disassembly starts. Furthermore			

、難漂白性の木材パルプ及び他の紙原料は、
屢々、過度に多い鉄を含有する。

鉄(II)-イオンとは反対に、鉄(III)-イオンは、木材
の成分と、暗変色化合物の生成下に反応する。

紙原料の製造の際に、特に木材パルプ製造の
際に、錯化剤の直接使用によって、紙原料の明
色化がすでに達成され得て、従って、漂白終了
後には、白色度は、前よりも約 2~3 点高い。

碎木機循環水へのフェノール誘導体 I 又は II 又
はその塩の添加によって、酸化的、還元的又は
組合せ漂白の際に、明らかな白色度上昇が達
成される。

過酸化水溶液での酸化漂白の際に、すでに
微量の重金属イオンが障害的に作用する。

それというのも、それが過酸化水溶液を分解
するからである。

従って、過酸化水溶液の安定化のために、漂白
溶液の調製の際に、安定剤として、比較的多量
の水ガラスを使用する。

しかしながら、水ガラスの使用は、漂白されたパ
ルプの脱水を悪化することになり、かつ更に、紙
及び製紙機のフェルト上の沈着を引き起こし得
る。

漂白溶液中に存在する水ガラスの一部を、フェ
ノール誘導体 I 又は II 又はその塩に代えること
ができ、従って、漂白溶液中の比較的多量の水
ガラスで得られる漂白結果に相応する漂白結果
を達成する。

従って、漂白溶液中でのフェノール誘導体 I 又
は II の併用は、酸化漂白の際の過酸化水素の
節約になる。

wood pulp and other paper starting material of difficult
bleaching property, often, excessively contain many iron.

iron (II) -ion in opposite direction, iron (III) as for-ion, it
reacts to component of wood and under forming the darkness
color change compound.

Case of production of paper starting material, case of
especially wood pulp production, with direct use of
complexing agent, bright color conversion of paper starting
material being possible to be achieved already, therefore, after
bleaching ending, the degree of whiteness, approximately 2 -
3 points it is high in comparison with before.

With phenol derivative I to grinder circulating water or
addition of II or its salt, the oxidative, reductive or it
combines and case of bleaching, clear degree of whiteness
rise is achieved.

heavy metal ion of trace amount operates case of oxidation
bleaching with the peroxide aqueous solution, already
disorder.

Because notion that where you call that, that disassembles the
peroxide aqueous solution.

Therefore, for being stabilized peroxide solution, case of
manufacturing bleaching solution, water glass of large amount
is used relatively as stabilizer.

But, use of water glass dehydration of pulp which bleaching is
done comes to point of deteriorating, at same time
furthermore, can cause precipitation on felt of paper and
papermaking machine.

Portion of water glass which exists in bleaching solution, is
replaced to the phenol derivative I or II or its salt, it is
possible, therefore, it achieves the bleaching result which fits
to bleaching result where inside of the bleaching solution is
acquired relatively with water glass of large amount.

Therefore, as for phenol derivative I in bleaching solution or
combined use of II, case of oxidation bleaching it becomes
conservation of hydrogen peroxide.

主に、過酸化水素、水ガラス、水酸化ナトリウム、分散剤及び収集剤(Sammler)を組合せて行なわれる、印刷古紙の脱色(Deinken)の際にも、水ガラスの著しい割合、例えば20重量%までを、フェノール誘導体I又はII又はその塩に代え、かつ古紙の脱色(Deinken)の際に、白色度損失を受けることなく、著しい割合の過酸化水素を節約することができる。

製紙機の水循環が次第に強く閉塞していくことによって、その中で、硬化物質(Haartebildner)の絶え間ない富化が行なわれる。

このことは、炭酸塩、珪酸塩及び磷酸塩の沈殿になり得て、それによって、紙特性、例えば、強度、吸収性、着色性及びダスチング(Staubverhalten)が直接損なわれ得る。

更に、硬化物質(Haartebildner)は、助剤の作用及び染料の特性を損ない得る。

パルプ中のフェノール誘導体I又はII及びその塩の使用は、製紙の際の硬化物質(Haartebildner)の否定的な影響を減少させるか、又は除去する。

更に、連続的なフェルト洗濯の際に、湿潤剤と組合せたフェノール誘導体I又はII及びその塩の使用が実証された。

ロジン・サイズもしくはセルロース樹脂での硬化物質(Haartebildner)の沈殿物及び硫酸アルミニウムの沈殿生成物が溶解され、従って、製紙機の湿潤フェルトの閉塞が広汎に阻止される。

フェルトの脱水能力は、それによって、長時間にわたって保持される。

木材パルプ及び紙原料の漂白のための還元剤として、第1に、亜二チオン酸の塩、特に亜二チオン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)及び亜二チオン酸亜鉛(ZnS_2O_4)が重要であり、これは直接物質としてか又は水溶液で使用され、しかし又は製紙-又はセルロース工場で、公知方法により、例えば、ナトリウムボラナート(Natriumborant)及び二酸化硫黄もしくは亜硫酸ナトリウム又は重亜硫酸ナトリウムから製造される。

しかし、二酸化チオ尿素としても公知である、ホルムアミジンスルフィン酸($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、又はそのアルカリ金属塩を使用することもできる。

亜硫酸ナトリウム及び重亜硫酸ナトリウム又は硫黄を含有しない還元剤、例えばナトリウムボラナートも有効である。

Mainly, it is done combining peroxide, water glass, sodium hydroxide, dispersant and collection agent (Sammler), even case of decoloration (Deinken) of old printed paper, it replaces to phenol derivative I or II or its salt to ratio, and for example 20 weight% where water glass is considerable at same time case of decoloration (Deinken) of old paper, it can save hydrogen peroxide of considerable ratio without receiving degree of whiteness loss.

Water circulation of papermaking machine is plugged gradually strongly, among those, enrichment which is not during becoming extinct of cured substance (Haartebildner) is done by.

As for this, being possible to become precipitation of carbonate, silicate and phosphate, with that, paper characteristic, for example intensity, absorbancy, coloration behavior and Das tin グ (Staubverhalten) can be directly impaired.

Furthermore, cured substance (Haartebildner) can impair characteristic of action and dye of auxiliary agent.

phenol derivative I in pulp or use of II and its salt, case of papermaking decreases negative influence of cured substance (Haartebildner), or removes.

Furthermore, case of continuous felt laundry, use of phenol derivative I or the II and its salt which is combined with humectant was proven.

precipitate of cured substance (Haartebildner) with rosin * size or cellulose resin and precipitate production ones of aluminum sulfate to be melted, therefore, plugging of wetting felt of the papermaking machine is obstructed extensively.

dewatering ability of felt with that, is kept over lengthy.

As reductant for bleaching of wood pulp and paper starting material, in first, salt, especially sodium dithionite of dithionous acid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) and dithionous acid zinc (ZnS_2O_4) being important, this or to be used with aqueous solution as substance directly, but or with papermaking- or cellulose factory, in publicly known method depending, for example sodium borate (Natriumborant) and it is produced from sulfur dioxide or sodium sulfite or sodium bisulfite.

But, it is a public knowledge as thiourea dioxide, formamidine sulfinic acid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), or it can also use the alkali metal salt.

Also reductant, for example sodium borate which does not contain sodium sulfite or the sodium bisulfite or sulfur is effective.

勿論、その製法に関係なく、亜二チオン酸の塩の使用は、技術的に最も重要である。

殊に亜二チオン酸ナトリウムを使用する。

フェノール誘導体 I 又は II 及びその塩は、漂白の際、製紙の際及び印刷古紙の脱色 (Deinking) の際に、繊維素に対して、通例、0.01~0.5、殊に 0.05~0.4 重量%の量で使用される。

Of course, use of salt of dithionous acid is most important in the technically regardless of production method.

in particular sodium dithionite is used.

phenol derivative I or II and its salt, case of bleaching, case of papermaking and case of decoloration (Deinking) of old printed paper, is used at quantity of generally, 0.01~0.5, in particular 0.05~0.4 weight% vis-a-vis cellulose.

木材パルプ(例えば物質比重4重量%)のための製紙工業における水性還元漂		
In papermaking industry for wood pulp (for example substance density 4 wt%) aqueous reduction drifting		
白浴の典型的組成物は、各々木材パルプに対して、	錯化剤として、フェノール誘	
As for typical composition of white bath, vis-a-vis each wood pulp,	As complexing agent, phenol inviting	
導体I又はII 0.05~0.1重量%及び亜二チオン酸ナトリウム約1重量%を		
conductor I or II 0.05~0.1 weight% and sodium dithionite approximately 1 wt%		
含有する。浴温は約60℃、		
It contains. bath temperature approximately 60 °,		

漂白時間は通例1時間及びpH-値は約5.8である。

木材パルプ(例えば物質比重 20 重量%)のための製紙工業における水性酸化漂白浴の典型的組成物は、各々木材パルプに対して、錯化剤として、フェノール誘導体 I 又は II 0.05~0.15 重量%、水ガラス約 2 重量%、NaOH 約 0.

75 重量%及び H₂O₂ 約 1 重量%を含有する。

浴温は約 50 deg C 及び漂白時間は通例 2 時間である。

化合物 I 及び II 及びその塩のためのもう1つの本発明による使用(f)は、写真の漂白-及び漂白定着浴にある。

写真工業においては、これらの化合物を、硬水で調製されるような浴中で、難溶性のカルシウム-及びマグネシウム塩の沈殿を防止するために、使用することができる。

沈殿物は、フィルム及び写真上の灰色の曇り並びにタンク内の沈積物となり、従って、それらは

As for bleaching time as for generally 1 hour and pH- value approximately 5.8 is.

typical composition of aqueous oxidation bleaching bath in papermaking industry for wood pulp (for example substance density 20 weight%) phenol derivative I or II 0.05~0.15 weight%, water glass approximately 2 wt%, NaOH approximately vis-a-vis each wood pulp, as the complexing agent, 0.

75 weight% and H₂O₂ approximately 1 weight% are contained.

As for bath temperature as for approximately 50 deg C and bleaching time it is a generally 2 hours.

With this invention of another for compound I and II and its salt as for use (f), are the bleaching- and bleaching and fixing bath of photograph.

Regarding photograph industry, these compound, while kind of bathing which is manufactured with hard water, you can use calcium- of poorly soluble and in order to prevent precipitation of magnesium salt.

precipitate to become haze of ash color on film and photograph and precipitate inside tank, therefore, those can be

有利に回避され得る。

これらは、鉄-(III)-錯化剤溶液として、有利に、漂白定着浴中で使用され得て、その際、これらは、生態学的理由から懸念されるヘキサシアノ鉄酸塩溶液の代りをする事ができる。

典型的なこの種の水性写真漂白-もしくは漂白定着浴組成物は、次のようである: 錯化剤 I としてのフェノール誘導体 I 又は II との鉄 (III)-錯体 0.04~0.4 モル/l 錯化剤 I としての遊離フェノール誘導体 I 又は II

1.3 モル/l まで チオ硫酸ナトリウム 0.2~2.0 モル/l 亜硫酸ナトリウム 0.2~0.3 モル/l このような浴の pH-値は、通例、4~8 である。

evaded profitably.

As for these, profitably, being possible to be used in bleaching and fixing bath the iron- (III) as -complexing agent solution, at that occasion, as for these, it can substitute hexacyano ferrate solution which feels concern from ecological reason.

As for aqueous photograph bleaching- or bleaching and fixing bath composition of this kind of typical, theseparation phenol derivative I or II iron of phenol derivative I or II as the: complexing agent I following way (III) as -complex 0.04~0.4 mole/liter complexing agent I

1.3 pH- value of this kind of bath of sodium thiosulfate 0.2~2.0 mole/liter sodium sulfite 0.2~0.3 mole/liter is generally, 4~8 to the mole/liter.

フェノール誘導体 I 及び II 及びその塩のためのもう1つの本発明による使用 (

You use with this invention of another for phenol derivative I and II and its salt

g) は、織物工業における予備処理 -、漂白 - 及び染浴にある。予備処理浴とは

As for g), are pretreatment -, bleaching - and dye solution in woven article industry. pretreatment bath

、特に、糊抜き浴及びアルカリ性予備処理 - 又はシルケット加工浴のことである

Especially, glue dissolving bath and being alkaline pretreatment - or mercerization bath, it is

。従って、これらの化合物は、織物工業においては、天然及び合成繊維、例えば木綿、羊毛又はポリエステル製の製造過程で、微量の重金属の除去のために使用

. Therefore, as for these compound, regarding woven article industry, natural and the synthetic fiber, for example cotton, wool or polyester in production process, for removing heavy metal of trace amount use

され得る。それによって、織物製品上の多くの障害、例えば汚れ及びすじ、光沢の損失、悪い湿潤性、不均一の染色及び色欠陥が防止される。織物製造の際の典型的な水性還元予備処理浴は、次のものを含有する: 錯化剤としてのフェノール誘導体 I 又は II 0.1~10 重量% 通例の湿潤 - 又は乳化剤 0.5~20 重量% 還元剤、例えば亜二チオン酸ナトリウム 0~10 重量% pH-値 5~10 の調整のための緩衝液混合物 0~5 重量%

It can be done. With that, many disorder, for example soiling on woven product and loss of stripe, gloss, dyeing and color center of bad wettable, nonuniform are prevented. Case of woven article production as for typical aqueous reduction pretreatment bath, the wetting - of phenol derivative I or II 0.1~10 weight% generally as the: complexing agent which contains following ones or buffer mixture 0~5 weight% for adjusting emulsifier 0.5~20 weight% reductant, for example sodium dithionite 0~10 weight% pH value 5~10

並びに他の通例の助剤、例えば保存剤又は糊抜き剤、

And auxiliary agent, for example preservative or glue exclusion agent, of other generally

例えば酵素、例えばアミラーゼ。

for example enzyme, for example amylase.

化合物 I 及び II 又はその塩は、特に、アルカリ

As for compound I and II or its salt, especially, being ideal for

性過酸化水素-漂白液の安定化のために好適であり、かつ従って、織物、特に、木綿を含有する、又は木綿から成るものの過酸化水素-漂白の際の安定剤として好適である。

セルロース、特に木綿を含有する、又はそれから成る織物材料の予備処理は、ずっと前から知られている。

繊維、粗紡、糸、ひも、巻物体、織物、メッシュ物として又は他の仕上げで使用される材料は、その際、次の加工工程、例えば染色、印刷、明白化及び仕上げのために準備される。

アルカリ性煮沸は、一般に、繊維の膨潤に、かつ障害物質の分解又は部分的抽出に用いられ、それでもって、繊維は次の漂白のために準備され、かつ障害物質は容易に除去され得る。

通例、アルカリ性煮沸の際に不十分にしか抽出されなかった有色の随伴物質は、漂白の際に、酸化性的に、過酸化水素化合物によって、その他に亜塩素酸ナトリウム又は次亜塩素酸塩によっても、破壊される。

最も重要な漂白剤は、過酸化水素である。

アルカリ性煮沸の際にも、漂白の際にも、一般に、窒素含有の、又は燐含有の助剤、例えば、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタアセテート、グルコン酸又はホスホン酸が使用され、それというのも、それらはこの工程で障害性の重金属イオン、例えば鉄(II)又は鉄(III)を錯化させ得るからである。

この特性は、殊に、漂白の際に、アルカリ性漂白浴中での、酸化性的漂白剤、特に過酸化水素の安定化のために使用される。

漂白剤の量は、殊に、織物材料の感受性、不純物の漂白性及び使用装置による、これは、通例、過酸化水素(100%)で、0.7~25、殊に1.5~20g/水性媒体1である。

他の条件は、使用漂白剤の種類にもよる。

pH-値は、通例、5~14、有利に 7~13.5、特に9~13 である。

一般に、酸、例えば酢酸又はアルカリ、例えば水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムによって調整される。

温度は、一般に、室温であり、熱漂白は 70~100

being stabilized the alkaline hydrogen peroxide-bleaching solution, at same time therefore, woven article, especially, cotton is contained, or case of peroxide-bleaching from cotton it is ideal as the stabilizer.

cellulose, especially cotton is contained, or pretreatment of woven article material which then becomes is known directly from before.

fiber, rough spinning, yarn, string, winding body, making woven article, mesh ones, or material which can be used with other finish, at that occasion, is prepared for next fabrication process, for example dyeing, printing, clear conversion and finish.

alkaline boiling, generally, for swelling of fiber, at same time is used by disassembly or partial extraction of hindered substance quality, even then, fiber is prepared because of following bleaching, at same time hindered substance quality can be removed easily.

Case of generally, alkaline boiling in only insufficient colored attendance substance which is not extracted, case of bleaching, in oxidative, with the peroxide compound, in addition, is destroyed even with sodium chlorite or hypochlorite.

Most important bleach is hydrogen peroxide.

Case of alkaline boiling and case of bleaching, generally, the nitrogen-containing, or auxiliary agent, for example nitrilotriacetic acid, ethylenediamine tetra acetic acid, diethylenetriamine penta acetate, gluconic acid or phosphonic acid of phosphorus-containing to be used, because the notion that where you call that, those disorder characteristic heavy metal ion, for example iron (II) or can complex iron (III) with this step.

This characteristic, case of in particular, bleaching, is used, for being stabilized the oxidative bleach, especially hydrogen peroxide in alkaline bleaching bath.

As for quantity of bleach, with bleaching property and adopted equipment of the sensitivity, impurity of in particular, woven article material, as for this, with generally, hydrogen peroxide (100%), 0.7 - 25, it is a in particular 1.5~20g/aqueous medium l.

Other condition depends on also kind of use bleach.

pH- value, 7 - 13.5, especially 9 - 13 is generally, 5~14, profitable.

Generally, it is adjusted with acid, for example acetic acid or alkali, for example sodium hydroxide or sodium carbonate.

As for temperature, generally, with room temperature, as for

deg C である。

軽い超過圧で、130 deg C で、作業してもよい、漂白時間は、ショック漂白(Schockbleiche)で、約 1~2 分間、熱漂白で 10~120 分間、又は冷漂白で 16~48 時間であってよい。

浴比(織物材料対水性媒体の重量比)は、巻揚おけ(Haspelkufe)における 1:40 から、短時間浴(Kurzflotte)における 1:5 を経て、約 1:1 まで変化してよい。

連続的に、又は不連続的に、公知の装置、例えば巻揚おけ、J-ボックス(Box)、U-ボックス、例えば蒸し器又は貯蔵蒸し器(Ab-lagedaempfer)中で作業する。

フェノール誘導体 I 及び II 又はその塩は、アルカリ性過酸化水素-漂白液、特に、重金属イオン、例えば鉄(III)、マンガン(III)、マンガン(III)及び銅(II)の添加によって負荷されかつ照準的に不安定化されるものの安定化のために、及び従って、織物、特に木綿を含有するか、又は木綿から成るものの過酸化水素-漂白の際の安定剤として、極めて良好である。

thermal bleaching they are 70 - 100 deg C.

By light excess pressure, it is possible to work with 130 deg C, the bleaching time, with shock bleaching (Schockbleiche), with approximately 1 - 2 min., thermal bleaching 16 - 48 -hour with 10 - 120 min., or cold bleaching.

It hoists bath ratio (weight ratio of woven article material anti-aqueous medium) and, 1 in bucket (Haspelkufe): from 40, 1 in the short time bath (Kurzflotte): passing by 5, approximately 1: it is possible to changeup to 1.

In continuous, or in discontinuous, device, for example hoisting bucket of public knowledge, J-box (Box), you work in U-box, for example steamer or storage steamer (Ab-lagedaempfer).

For being stabilized those where phenol derivative I and II or its salt, alkaline hydrogen peroxide-bleaching solution, especially, the heavy metal ion, for example iron (III), manganese (III), manganese (III) and load is done with addition of copper (II) and and destabilization is done aim, and therefore, woven article, especially cotton is contained or, or case of peroxide-bleaching from cotton as stabilizer, Quite it is satisfactory.

このより良好な安定化に基づき、良好な製品維持の際に、より高い漂白効果が保持される。織物材料の染色の際も、染浴中又は織物上でのアルカリ土類金属又は重金属の存在は、染色物の品質(色の濃さ、色調、均等性、堅牢性)に否定的に影響する。染浴中への有効な錯化剤としてのフェノール誘導体 I 及び II の添加によって、染色結果のこの悪影響が回避される。フェノール誘導体 I 及び II 及びその塩のもう一つの本発明による使用(h)は、不純の重金属陽イオンの遮蔽のための電気浴にある。この際、これは高毒性のシアン化物の代用として用いられる。例えば銅、ニッケル、亜鉛又は金の分離のための、この種の水性電気浴の典型的組成物として、次の銅浴が挙げられる: 硫酸銅(II)五水和物 約 10g/l ホルムアルデヒド 10~10g/l 錯化剤としてのフェノール誘導体 I 又は II

On basis satisfactorier stabilization than of this, case of satisfactory product maintenance, a higher bleaching effect is kept. Case of dyeing woven article material, it can have an influence alkaline earth metal in dye solution or on woven article or existence of heavy metal, on negative in quality (concentration, color, uniformity, fastness of color) of dyed article. With addition of phenol derivative I and II as effective complexing agent to in dye solution, this adverse effect of result of dyeing can be evaded. With this invention of another of phenol derivative I and II and its salt as for use (h), there is electricity bath for shield of heavy metal cation of impure. In this case, this is used as substitution of cyanide of high toxicity. As typical composition of aqueous electricity bath of this kind for separating for example copper, nickel, zinc or gold, phenol derivative I or II as the: copper (II) sulfate pentahydrate approximately 10 g/l formaldehyde 10~10 g/l complexing agent where you can list next copper bath

12~15g/l

12 - 15 g/l

湿潤剤としての酸化エチレン 12 モル及び酸化プロピレン 6 モルと反応された C₁₃/C₁₅-オキソアルコール 1~2g/l この浴は、通例、苛性ソーダ溶液で、約 pH13 に調整される、更に通例の安定剤、例えばアミン又はシアン化ナトリウムを含有し得る。

This bath of C₁₃/C₁₅-oxo alcohol 1~2 g/l which reacts ethylene oxide 12 mole and propylene oxide 6 mole as the humectant, with generally, caustic soda solution, is adjusted approximately pH 13; furthermore can contain stabilizer, for example amine or sodium cyanide of generally.

他の本発明による使用(J)として、植物肥料中で、重金属欠乏を直すために、化合物 I 又は II 又はその塩の銅-、鉄-、マンガン-及び亜鉛-錯体が使用される。

生物学的に不活性の、不溶性の塩としての沈殿を防ぐために、重金属は、キレートとして添加される。

技術的方法で、カルシウム-、マグネシウム-及び重金属塩の沈殿物が障害するところ及び例えば、釜、配管中、噴霧ノズル又は一般に平滑な表面で、沈着物及び皮殻物の防止のために防止されるべきところではどこでも、フェノール誘導体 I 及び II 及びその塩は有利な方法で使用され得る。

これは、アルカリ性脱脂浴中での磷酸塩の安定化のため及び石灰石けんの沈殿の防止のために使用され、かつそれによって、非鉄表面の“曇り(Anlaufen)”を防ぎ、かつアルカリ性清浄浴の有効時間(Standzeit)を長くさせる。

化合物 I 及び II での冷水処理は、沈着物を防ぎ、又はすでに存在するものを再び溶かす。

利点は、アルカリ性媒体中での一般的な使用可能性及び従って腐蝕問題の排除である。

これは、ゴムの重合の際に、その際に使用されるレドックス触媒の製造のために使用され得る。

これは付加的に、アルカリ性重合環境中の水酸化鉄の沈殿を防ぐ。

他の使用として、例えば、オレフィン系二重結合の金属触媒酸化及び従って製品の酸敗を防ぐために、例えば、医薬品、化粧品及び食料中での使用がこれに該当する。

これは石けんにおいて、金属触媒の酸化分解を防ぐ。

化合物 I 及び II の他の可能な使用範囲は、煙ガス清浄、しかも煙ガスからの NO_x の除去、 H_2S -酸化、金属抽出並びに有機合成、例えば、パラフィン類の空気酸化又はオレフィン類のアルコールへのヒドロホルミル化のための触媒としての使用である。

フェノール誘導体 I 及び II もしくはその塩の有利な作用は、例えば、主にセルロースからなる物質、例えば繊維物、繊維素又はパルプの漂白の際の、漂白剤安定化にある。

微量の重金属、例えば鉄、銅及びマンガンが、漂白浴自体の成分中に、水中に及び漂白すべき物中に存在し、かつ漂白剤の分解を触媒す

Use (J) as with other this invention, in plant fertilizer, in order to correct heavy metal scarcity, copper-, iron-, manganese- and zinc-complex of compound I or II or its salt are used.

As inactive, insoluble salt in order to prevent precipitation, heavy metal is added in biological as chelate.

With technically method, precipitate of calcium-, magnesium- and heavy metal salt place where disorder it does and in for example kettle, pipe, atomizer nozzle or generally with smooth surface, at place where it should prevent for preventing the deposit and skin shell ones anywhere, as for phenol derivative I and II and its salt it can be used with beneficial method.

This, for being stabilized phosphate in alkaline degreasing bath and is used for preventing precipitation of lime soap, at same time with that, "haze of nonferrous surface (Anlaufen)" makes prevents, at same time the valid time (St and zeit) of alkaline cleaning bath long.

cold water treatment with compound I and II prevents deposit, or melts those which already exist again.

As for benefit, general usefulness in alkaline media and therefore it is a removal of corrosion problem.

This can be used for producing redox catalyst which is used for that occasion for case of polymerization of rubber.

This in additional, prevents precipitation of iron hydroxide in the alkaline polymerization environment.

As other use, metal catalyst oxidation of for example olefin double bond and in order therefore to prevent rancidification of product, for example medical chemical, cosmetics and use in the food correspond to this.

This prevents oxidative disassembly of metal catalyst in soap.

Other possible use range of compound I and II is use smoke gas cleaning, furthermore as air oxidation of removal, H_2S -oxidation, metal extraction and organic synthesis, for example paraffins of NO_x from smoke gas or catalyst for hydroformylation to alcohol of olefins.

As for beneficial action of phenol derivative I and II or its salt, case of bleaching of substance, for example woven article, cellulose or pulp which for example mainly consists of the cellulose, there is bleach stabilization.

heavy metal, for example iron, copper and manganese of trace amount, in component of bleaching bath itself, reaches to under water and exists in those which bleaching it should do

る。

化合物 I 及び II は、これらの金属イオンを結合し、かつ貯蔵中及び使用の際の漂白系の不所望の分解を防ぐ。

それによって、漂白系の効率が高まり、かつ漂白すべき品物の障害が押えられる。

従って、フェノール誘導体 I 及び II 及びその塩は、殊に、記載された使用目的に好適であり、それというのも、これは、アルカリ土類金属イオン及び重金属イオン、特にカルシウム及びマンガンのための、著しく有効な錯化剤であるからである。

そのカルシウム-及びそのマンガンの結合能力は非常に高い。

at the same time disassembles bleach catalyst.

compound I and II connects these metal ion, at same time while storing and the case of use prevents undesired disassembly of bleaching system.

With that, efficiency of bleaching type increases, at same time can hold down disorder of article which bleaching it should do.

Therefore because, as for phenol derivative I and II and its salt, in particular, being ideal in the use objective which is stated, notion that where you call that, this, the alkaline earth metal ion and heavy metal ion, is especially calcium and, effective complexing agent for manganese considerably.

As for calcium- and its manganese-binding ability extremely high.

他の利点は、その僅少な毒性ポテンシャル及びその十分な生物学的分解性又は

Other benefit barely is little toxicity potential and its sufficient biological decomposability or

消去性である。

It is a erasure.

例

Example

例 1

Example 1

紙製造のための還元漂白浴

Reduction bleaching bath for papermaking

物質比重4重量%を有する木材パルプ懸濁液100gを、ポリエチレン製の小

wood pulp suspension 100g which possesses substance density 4 wt%, polyethylene small

袋に充し、かつ各々乾燥木材パルプに対して、亜二チオン酸ナトリウム1重量%

To fill up in sack, at same time vis-a-vis each dry wood material pulp, sodium dithionite 1 wt%

及び2, 6-ビス(アミノ-N, N-ジ酢酸メチル)-4-イソドデシルフェ

And 2 and 6-bis (amino - N,N -di methyl acetate) - 4 -iso dodecyl フェ

ノールー四ナトリウム塩0.06重量%を加えた。木材パルプ懸濁液のpH値は5.8であった。次いで小袋を閉じて、内容物を強力な捏和によって均一にした。小袋を、内容物の十分な混合後に、60°Cの温度を有する水浴中に、1時間入れた。その後、漂白した木材懸濁液から、急速-ケテン-紙-製造機(Rapid-

Rapid- knoll - tetrasodium salt 0.06 weight% was added. pH value of wood pulp suspension was 5.8. Next closing small package, with strong kneading it designated contents as the uniform. small package was inserted, after sufficient mixing of contents, 60 ° in the water bath which possesses temperature, 1 hour. After that, bleaching from wood suspension which is done, rapidity -ketene - paper - production machine

Koethen-Blatt-Bildner) 上で、面積重量140g pro/m²を有する枚葉紙を製

On Koethen- Blatt-Bi ldner), leaf paper which possesses surface area weight 140g pro/m² make

造し、かつ枚葉紙の白色度を、Elrepho-光度計を

Structure to do, at same time degree of whiteness of leaf paper, Elrepho- photometer

用いて、波長 457nm で、%反射率として測定した。

Using, with wavelength 457 nm, it measured % as reflectivity.

紙白色度は 64.1%であった。

paper degree of whiteness was 64.1%.

比較例 A 紙製造のための還元漂白浴 例 1 を、木材パルプに錯化剤を添加しないことを除いて、繰り返した。

Reduction bleaching bath Example 1 for Comparative Example A papermaking, was repeated in wood pulp complexing agent is not added excluding.

漂白した木材パルプから製造した枚葉紙の白色度は 63.2%であった。

degree of whiteness of leaf paper which is produced from wood pulp which the bleaching is done was 63.2%.

例 2 及び比較例 B 織物製造のためのアルカリ性過酸化水素-漂白液の安定化 アルカリ性媒体中の過酸化水素への錯化剤の安定化作用の検査のために、2,6-ビス(アミノ-N,N-ジ酢酸-メチル)-4-イソドデシル-フェノール-四ナトリウム塩 1g又は2gを、10° dHの水約 800ml中に溶かした。

For inspecting stabilizing action of complexing agent to hydrogen peroxide in the stabilization alkaline media of alkaline hydrogen peroxide-bleaching solution for Example 2 and Comparative Example B woven article production, 2 and 6 -bis (amino-N, N- di acetic acid-methyl) - 4 -iso- dodecyl - phenol — tetrasodium salt 1g or 2 g, was melted in water approximately 800 ml of 10 deg dH.

pH-値を希苛性ソーダ溶液又は硫酸で、7 に調整した。

pH- value with dilute caustic soda solution or sulfuric acid, was adjusted 7.

次いで、第 1 表に挙げた量の水酸化ナトリウムを添加し、かつ溶液を、各々、35 重量%の水性 H₂O₂ 20ml の添加後に、蒸留水で 1l に充した。

Next, sodium hydroxide of quantity which is listed to Table 1 was added, at same time solution, each, after adding aqueous H₂O₂ 20 ml of 35 weight%, with distilled water was filled up in 1 l.

溶液の過氧化物含量の零値を、0.1 規定の KMnO₄-溶液で、各溶液 5ml の滴定によって、常法で調べた。

zero of peroxide content of solution, with 0.1 stipulated KMnO₄-solution, with titration of each solution 5 ml, was inspected with conventional method.

これらの過氧化物溶液各 100ml に、混合触媒の試験水溶液 0.5ml を加えかつ、かつ 2 時間 80 deg C で恒温保持した。

In these peroxide solution each 100 ml, test water solution 0.5 ml of the mixed catalyst constant temperature was kept with adding and at same time 2 hours 80 deg C.

10 分間以内に 25~30 deg C に冷却した後に、各々 5ml を取り出し、かつ 0.1 規定の KMnO₄-溶液で滴定した。

After within 10 min cooling in 25 - 30 deg C, it removed each 5 ml, at same time titration did with 0.1 stipulated KMnO₄-solution.

零値との比較によって、過酸化物の残余率が判明した。

With comparison with zero, remainder ratio of peroxide was ascertained.

混合触媒の原液を次のように製造した:

starting liquid of mixed catalyst was produced following way:

エルレンマイヤーフラスコ中で、

In erlenmeyer flask,

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0g

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.0g

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1g

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.1g

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1g

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1g

を、蒸留水中に溶かし、次いで、濃塩酸0.35gを加え、かつ蒸留水で100

To melt in distilled water, next, including concentrated hydrochloric acid 0.35g, at same time with distilled water 100 gに充した。

It filled up in g.

この原液は澄明でなければならなかった。長時間の放置後に、沈殿が生じる場

This starting liquid must be being clear discernment. After leaving lengthy, precipitation occurs place

合には、これは新たに調製されねばならなかった。

As for this manufacturing you must do to combination, anew.

試験溶液10gの製造のために、前記の原液から、10gをエルレンマイヤー

For producing test solution 10g, from aforementioned starting liquid, 10 g erlenmeyer

フラスコ中で秤量し、かつ蒸留水で100gに充した。試験溶液は、その保存性が限定されているので、常に新たに調製された。混合触媒添加は、過酸化水素の安定性への重金属、特に鉄の否定的な作用を、再現可能な方法で、模擬した。アルカリ性過酸化水素浴の安定化のための検査結果を、第1表に示す。異なった濃度での、錯化剤としての2, 6-ビス(アミノ-N, N-ジ酢酸-メチル)

measured weight it did in flask, at same time with distilled water filledup in 100 g. Because as for test solution, storage

property is limited, always it was manufactured anew. It added mixed catalyst, negative action of heavy metal, especially iron to the stability of hydrogen peroxide, with reproducible method, simulation. inspection result for being stabilized alkaline hydrogen peroxide bath, is shown in Table 1. With concentration which differs, as complexing agent 2 and 6 -bis (amino - N,N-di acetic acid - methyl)

-4-イソドデシルフェノール-四ナトリウム塩の添加により(例2)、安

- 4 -iso dodecyl - phenol - tetrasodium salt with addition (Example 2), it is cheap

定化作用を有する化合物の

Possesses fixed conversion action compound which

第 1 表

80℃で2時間後の残留過酸化物含量

(零値 = 100% に対する % で)

NaOH量	助剤添加無し	次の量での錯化剤添加	
		1 g	2 g
10 g	6	67	79
10 g	0	49	66

欠乏の場合(比較例 B)よりも、80 deg C での貯蔵後に、実際により高い残留過酸化物含量が含有された。

In case of scarcity in comparison with (Comparative Example B), after storing with 80 deg C, high remains peroxide content was contained by actually.

例3及び比較例Cモデル洗液における過硼酸塩安定化 過硼酸ナトリウム含有の粉末状の洗剤組成物における漂白作用について責任のある過酸化水素は、重金属イオン(Fe、Cu、Mn)によって、触媒的に分解される。

hydrogen peroxide which has responsibility concerning bleaching action in detergent composition of powder of perboric acid ammonium chloride fixed conversion sodium perborate content in example 3 and Comparative Example C model washing liquid, with heavy metal ion (Fe、Cu、Mn), is disassembled to catalytic.

重金属イオンの錯化によって、これは防止され得る。

With complexing heavy metal ion, this can be prevented.

錯化剤の過酸化物安定作用を、重金属含有の洗液の加熱貯蔵後の残留過酸化物含量について検査する。

You inspect peroxide stability action of complexing agent, concerning theremains peroxide content after heating storing of washing liquid of heavy metal content.

過酸化水素の含量を、貯蔵前及び後に、酸性溶液で過マンガン酸カリウムでの滴定によって測定した。

過硼酸塩安定化についての検査のために、2種の洗剤組成物を使用し、その際、加熱貯蔵の際の分解は、重金属触媒の添加によって行なわれた。

組成物 1(磷酸塩減少)組成(重量%で): ナトリウム-C₁₂-アルキルベンゾールスルホネート(50重量%の水溶液) 15% 獣脂肪アルコール 1 モルへの酸化エチレン 11 モルの付加生成物 5% 過硼酸ナトリウム・4H₂O 20% メタ珪酸ナトリウム・5H₂O 6% 珪酸マグネシウム 1.25% 三磷酸ナトリウム 20% 硫酸ナトリウム、無水 31.75% 2,6-ビス(アミノ-N,N-ジ酢酸-メチル) -4-イソドデシルフェノール-四ナトリウム 塩又は比較化合物としてのエチレンジアミンテトラ酢酸-四ナトリウム塩(EDTA) 1%。

content of hydrogen peroxide, before and after storing, with acidic solution was measured with titration with potassium permanganate.

For inspecting concerning perboric acid ammonium chloride fixed conversion, detergent composition of 2 kinds was used, at that occasion, case of heating storage disassembly was done with addition of heavy metal catalyst.

ethylenediamine tetra acetic acid-tetrasodium salt composition 1 (phosphate decrease) composition (With weight%): sodium-C₁₂-alkyl benzol sulfonate (aqueous solution of 50 weight%) addition product 5% sodium perborate * 4H₂O 20% sodium metasilicate * 5H₂O 6% silicon acid magnesium 1.25% triphosphoric acid sodium 20% sodium sulfate, anhydride 31.75% 2,6-bis of ethylene oxide 11 mole to 15% animal fatty alcohol 1 mole (amino-N, N- di acetic acid-methyl) - 4 -iso-dodecyl phenol-tetrasodium salt or as comparative compound (EDTA) 1%.

洗剤濃度は、25° dHの水の使用下で、0.8g/lであった。貯蔵は、6

detergent concentration, under using water of 25 deg dH, was 0.8 g/l. As for storage, 6

0°Cで1時間行なった。分解は、

重金属触媒3ppm(Fe³⁺+2.5ppm、Cu²⁺+0

0 * with 1 hour it did. As for disassembly,

Fe 3+2.5 ppm、Cu 2+0 heavy metal catalyst 3 ppm

. 25ppm、Mn²⁺+0.25ppm からなる混合物3ppm)で行なった。組成物2(磷酸塩無し)組成(重量%で): ナトリウム-C₁₂-アルキルベンゾールスルホネート(50重量%の水溶液) 16.7% 獣脂肪アルコール1モルに酸化エチレン11モルの

. It did with mixture 3 ppm) which consists of 25 ppm、Mn 2+0.25 ppm. composition 2 (phosphate none) composition (With weight%): sodium - C₁₂ - alkyl benzol sulfonate (aqueous solution of 50 weight%) in 16.7% animal fatty alcohol 1 mole ethylene oxide 11 mole

付加生成物

6.7%

addition product

6.7%

過硼酸ナトリウム・4H₂O 16.7% ゼオライト A 33.3% アクリル酸及びマレイン酸から、重量比 50:50 で成るコポリマー(MW=50000) 2.92% 硫酸ナトリウム 22.68% 2,6-ビス(アミノ-N,N-ジ酢酸-メチル) -4-イソドデシルフェノール-四ナトリウム 塩又は比較化合物としてエチレンジアミンテトラ酢酸-四ナトリウム塩(EDTA) 1%。

From sodium perborate * 4H₂O 16.7% zeolite A 33.3% acrylic acid and maleic acid, copolymer which becomes weight ratio 50:50 (MW=50000) 2.92% sodium sulfate 22.68% 2,6-bis (amino-N, N- di acetic acid-methyl) - 4 -iso-dodecyl - as phenol — tetrasodium salt or the comparative compound ethylenediamine tetra acetic acid-tetrasodium salt (EDTA) 1%.

洗剤濃度は、25° dHの水の使用下で、6.2g/lであった。

detergent concentration, under using water of 25 deg dH, was 6.2 g/l.

貯蔵は、60 deg C で1時間で行なわれた。

Storage with 60 deg C was done with 1 hour.

分解は、重金属触媒 5ppm(Cu^{2+} 5ppm)で行なわれた。

Disassembly was done with heavy metal catalyst 5 ppm (Cu^{2+} 5 ppm).

第 2 表

過硼酸塩安定化の結果

錯化剤	過硼酸塩安定化 [%]	
	組 成 物 “ 1 ”	“ 2 ”
無 し	30.0	25.0
EDTA(比較例 C)	35.6	82.0
フェノール誘導体(例 3)	75.8	98.9

例 4 及び比較例 D 洗浄実験における過硼酸塩安定化 重金属イオン、特に銅イオンは、粉末状の洗剤組成物の漂白系の無制御の分解を促進させる。

Example perboric acid ammonium chloride fixed conversion heavy metal ion in 4 and Comparative Example D washing experiment, especially copper ion promotes disassembly of the uncontrolled of bleaching type of detergent composition of powder.

錯化剤の添加によって、洗液中の重金属イオン濃度は制御され得る。

With addition of complexing agent, heavy metal ion concentration in washing liquid can be controlled.

活性化の漂白系を含有する粉末組成物を、検査のために使用する。

powder composition which contains bleaching system of activation, is used for inspecting.

標準条件(60 deg C、5g/l、硬度 3 ミリモル)下での洗浄実験で、洗剤組成物の一次洗浄力が、赤ワイン-組織の銅イオン 5ppm の存在で (EMPA114)、錯化剤添加によって、保持され得るかどうかを検査した。

You inspected whether or not with washing experiment under standard condition (60 deg C, 5 g/l, hardness 3 millimole), primary detergency of detergent composition can be kept, (EMPA 114), with complexing agent addition, inexistence of copper ion 5 ppm of red wine-organization.

銅イオン 5ppm は、重金属を含有しない組成物に比べて、明らかに減少された洗浄力に結びつく。

copper ion 5 ppm is related to detergency which is decreased clearly in comparison with composition which does not contain heavy metal.

後記の第 3 表中に、調査した反射値を挙げる。

In Table 3 of postscript, reflectivity which was investigated is listed.

洗剤組成物組成(重量%): ナトリウム- C_{12} -アルキルベンゾール スルホネート 7.5% $\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$ -オキソアルコールに 7 モルの 付加生成物 4% カリココヤシ石鹼 2.8% 珪酸マグネシウム 0.8% 炭酸ナトリウム 10% メタ珪酸ナトリウム・ $5\text{H}_2\text{O}$ 5% 過硼酸ナトリウム・ $4\text{H}_2\text{O}$ 20% 硫酸ナトリウム 17.2% アクリル酸及びマレイン酸から、重量比 70:30 で成るコポリマー(MW=70000) 4% 商慣習のセルロースエーテル 2.5% ゼオ

detergent composition (With weight%): From addition product 4% potassium Cocos nucifera L. (coconut palm) soap 2.8% silicon acid magnesium 0.8% sodium carbonate 10% sodium metasilicate * $5\text{H}_2\text{O}$ 5% sodium perborate * $4\text{H}_2\text{O}$ 20% sodium sulfate 17.2% acrylic acid and maleic acid of 7 mole, the copolymer which becomes weight ratio 70:30 (MW=70000) cellulose ether 2.5% zeolite A 25% 2,6-bis of 4% trade habit (amino-N, N- di acetic acid- methyl) - 4-iso-dodecyl - as phenol — tetrasodium salt or comparative

ライト A 25% 2,6-ビス(アミノ-N, N-ジ酢酸-メチル)-4-イソドデシル-フェノール-四ナトリウム塩又は比較化合物として、エチレンジアミンテトラ酢酸-四ナトリウム塩(EDTA) 0.2%。

洗浄条件 洗浄時間 30 分間 洗浄温度 60 deg C 水硬度 3 ミリモル Ca:Mg 4:1 洗剤量 5g/l 液比 1:10 金属イオン 銅イオン 5ppm 試験組織 EMPA114 赤ワイン (Eidgenoessischen Materialpruefungsanstalt St.Gallen)。

compound in sodium-C₁₂-alkyl benzol sulfonate 7.5% C₁₃/C₁₅-oxo alcohol, ethylenediamine tetra acetic acid-tetrasodium salt (EDTA) 0.2%.

washing condition washing time 30 min washing temperature 60 deg C water hardness 3 millimole Ca: Mg 4 : 1 detergent quantitative 5 g/l liquid ratio 1:10 metal ion copper ion 5 ppm test organization EMPa 114 red wine (Eidgenoessischen Materialpruefung sans talf St. Ga llen).

第 3 表

洗浄結果

錯化剤	反射率 %
無し	61.5 *
無し	54.3
EDTA(比較例 D)	58.0
フェノール誘導体(例 4)	60.2

* 銅イオン無し

銅イオン添加は、61.5 の試験組織の白色度を反射率 54.3%に減少させた。

EDTA-添加は、白色度を再び、反射率 58.0%に改善した。

本発明による錯化剤は、EDTA よりも著しく良好な作用を有し、その添加によって、金属イオンによって分解されない漂白系の白色度が近似的に得られうる。

copper ion addition decreased degree of whiteness of 61.5 test organization to reflectivity 54.3%.

As for EDTA- addition, degree of whiteness again, was improved in reflectivity 58.0%.

complexing agent has satisfactory action considerably with this invention in comparison with EDTA, with addition, degree of whiteness of bleaching type which is not disassembled with metal ion can be acquired by the approximate.

【手続補正書】

特許法第 184 条の 8

Japan Patent Law Article 184 8

【提出日】

1995 年 9 月 29 日

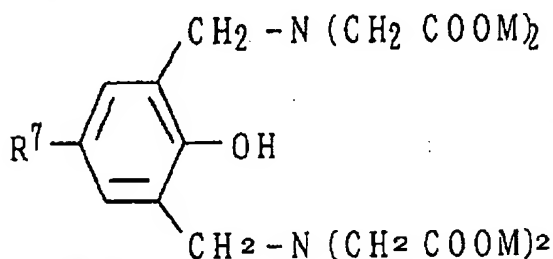
1995 September 29 days

【補正内容】

		請求の範囲
		Claims
1.	一般式I又はII	:
1.	General Formula I or II	:

[式中、 R^1 は、1個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい $C_6\sim C_{20}$ -アルキル又は-アルケニル、又は式 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ 又は $-SO_2-NR^6-R^5$ の基を表わし、この際、 R^5 は、1個又は数個の非隣接の酸素原子によって遮断されていてよい $C_6\sim C_{20}$ -アルキル又は-アルケニルを表わし、かつ R^6 は、 $C_1\sim C_4$ -アルキルを表わし、 R^2 及び R^3 は、水素又は式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わし、この際、 M は、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わし、この際、基 R^2 又は R^3 の少なくとも一方は、式 $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ の基を表わすべきであり、かつ R^4 は、式 $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 又は $-CO-NR^6-R^5$ の基を表わす] のフェノール誘導体を、

アルカリ土類-及び重金属イオンのための錯化剤として使用するにあたり、これを、(b)金属、プラスチック、ラッカー又はガラス製の硬質表面のための技術的清浄剤組成物、(c)飲料-及び食料工業のためのアルカリ性清浄剤組成物、(d)食器清浄剤組成物、(e)紙-及び繊維素工業における漂白浴、(g)織物工業における予備処理-、漂白-及び染浴 中で使用することを特徴とする、フェノール系錯化剤の使用。



2. 一般式 Ia:

[式中、 R^7 は、 $C_8\sim C_{18}$ -アルキルを表わし、かつ M は、水素、アルカリ金属、アンモニウム又は置換されたアンモニウムを表わす] のフェノール

phenol derivative of [In Formula, as for R^1 , with oxygen atom of 1 or non- adjacent of several shielding $C_6\sim C_{20}$ -alkyl or -al where it is possible to be done ケニル or formula: $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-NH-CO-R^5$ 、 $-NR^6-CO-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ 、 $-CO-NR^6-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-NR^6-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-NH-R^5$ or $-SO_2-NR^6-R^5$ to display basis, in this case, R^5 1 or the $C_6\sim C_{20}$ -alkyl which shielding is possible to be done or -al to display the ケニル with oxygen atom of non- adjacent of several, at same time R^6 to display $C_1\sim C_4$ -alkyl, as for R^2 and R^3 , the hydrogen or formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ basis is displayed, in this case, M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium which is substituted, in this case, as for the at least one of Group R^2 or R^3 , formula: $-CH_2-N(CH_2COOM)_2$ it should display basis being, at same time as for R^4 , formula $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-NH-R^5$ or displays basis of $-CO-NR^6-R^5$],

When you use, as complexing agent for alkaline earth- and heavy metal ion this, the (b) metal、plastic、lacquer or technically detergent composition、(c) beverage- for hard surface of glass and the pretreatment-、bleaching- and dye solution in alkaline detergent composition、(d) cookware detergent composition、(e) paper- for food industry and bleaching bath、(g) woven article industry in cellulose industry you use it makes feature in, Use of phenol type complexing agent.

(I a)

2. General Formula Ia:

Use which is stated, in Claim 1 of phenol derivative of [In Formula, R^7 displays $C_8\sim C_{18}$ -alkyl, at same time M hydrogen、alkali metal、ammonium or displays ammonium

誘導体の、請求項 1 に記載の使用。

which is substituted].

<DP N=0029><TXF FR=0001 HE=008 WI=152 LX=0300 LY=0300>【国際調査報告】<EMI
ID=000013 HE=238 WI=149 LX=0315 LY=0385><DP N=0030><EMI ID=000014 HE=238 WI=149
LX=0315 LY=0300><DP N=0031><EMI ID=000015 HE=238 WI=153 LX=0295 LY=0300><DP
N=0032><EMI ID=000016 HE=238 WI=149 LX=0315 LY=0300>

THIS PAGE BLANK (1/10/01)